

2002/G-001

THERMOPLASTIC MOLDING COMPOSITIONS OF HIGH IMPACT RESISTANCE

Patent number: DE1964156
Publication date: 1971-06-24
Inventor: SCHUETTE WILHELM DR; BRONSTERT KLAUS DR;
SCHMIDT FRANZ DR
Applicant: BASF AG
Classification:
- **international:** C08G37/04
- **european:** C08F265/04, C08F279/02, C08L59/02
Application number: DE19691964156 19691222
Priority number(s): DE19691964156 19691222

Also published as:

US3749755 (A1)
NL7018667 (A)
GB1325185 (A)
FR2074078 (A5)
BE760625 (A)

Abstract not available for DE1964156

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Int. Cl.:

C 08 g, 37/04

52

Deutsche Kl.: 39 b5, 37/04

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1964 156

Aktenzeichen: P 19 64 156.6

Anmeldetag: 22. Dezember 1969

Offenlegungstag: 24. Juni 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Thermoplastische Formmassen hoher Schlagzähigkeit

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Bronstert, Klaus, Dr., 6719 Carlsberg; Schmidt, Franz, Dr.,
6800 Mannheim; Schütte, Wilhelm, Dr., 6700 Ludwigshafen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1964 156

ORIGINAL INSPECTED

© 6. 71 109 826/1745

6

Unser Zeichen: O.Z.26 533 Mu/Wbg/Be

6700 Ludwigshafen, den 19.12.1969

Thermoplastische Formmassen hoher Schlagzähigkeit

Gegenstand der Erfindung sind thermoplastische Formmassen hoher Schlagzähigkeit auf Basis von Oxymethylenpolymeren und kautschukelastischen Pfropfcopolymeren.

Oxymethylenpolymere sind Kunststoffe hoher Steifigkeit und Zugfestigkeit. Aus Oxymethylenpolymeren als Formmassen hergestellte Formkörper weisen jedoch eine verhältnismäßig geringe Schlagfestigkeit auf.

Durch Zusatz von mehrwertigen Alkoholen, wie Glyzerin oder Trimethylolpropan, auch durch Zusatz von Carbonsäureamiden läßt sich zwar die Schlagzähigkeit erhöhen, doch sinkt gleichzeitig in stärkerem Maße Steifheit und Zugfestigkeit. Auch Polyurethane, deren Zusatz zu Oxymethylenpolymeren in der deutschen Patentschrift 1 193 240 beschrieben ist, setzen die Steifheit und Zugfestigkeit herab, gleichzeitig wird die Stabilität, insbesondere gegen Verfärbungen in der Wärme und am Licht, ungünstig beeinflusst.

In der belgischen Patentschrift 703 215 werden als Zusatzstoffe Butadien-Acrylnitril-Copolymere und Polyacrylester empfohlen. Derartige Zusatzstoffe setzen die thermische Stabilität der Formmassen herab und verursachen bei der Verarbeitung stärkere Verfärbungen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Formmassen auf Basis von Oxymethylenpolymeren zu entwickeln, die hohe Schlagfestigkeit aufweisen, die gleichzeitig noch hohe Steifheit und Zugfestigkeit besitzen, die eine hohe thermische Stabilität aufweisen und die sich beim Verarbeiten praktisch nicht verfärben.

109326/1745

138/69

BAD ORIGINAL

- A. ein Oxymethylenpolymeres und
B. ein kautschukelastisches Pfropfcopolymeres, das eine Glas-
übergangstemperatur unterhalb von -20°C aufweist,
im Gewichtsverhältnis 97 : 3 bis 50 : 50, weisen diese genannten
Vorteile auf.

Die Tatsache, daß spezielle Pfropfcopolymere gegenüber den bisher vorgeschlagenen Produkten den Polyoxymethylenformmassen überragende vorteilhafte Eigenschaften verleihen, ist für den Fachmann überraschend und in keiner Weise vorhersehbar.

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung enthalten als Hauptkomponente A ein Oxymethylenpolymeres. Geeignet sind sämtliche üblichen thermoplastischen Oxymethylenpolymeren, und zwar sowohl die sogenannten Oxymethylen-homopolymeren als auch Oxymethylen-copolymere. Von den Homopolymeren werden Produkte bevorzugt, deren Molekülendgruppen durch Veresterung oder einen anderen üblichen Kettenverschluß stabilisiert sind. Bevorzugte Oxymethylencopolymere enthalten neben Oxymethylengruppen mehr oder weniger unregelmäßig im Molekül verteilt, bis zu 30 Gewichtsprozent, beispielsweise 0,1 bis 25 Gewichtsprozent Oxyalkylengruppen, beispielsweise die Oxyäthylen-, die Trimethylenoxid- oder vorzugsweise die Tetramethylenoxidgruppe. Auch Terpolymere sind geeignet. Bezüglich der Herstellung der Oxymethylenpolymeren, bei denen es sich vielfach um wohlfeile Handelsprodukte handelt, sei beispielsweise auf Marshall Sittig, Polyacetal Resins, Gulf Publishing Co. Houston, 1963, verwiesen. Oxymethylenpolymere mit Schmelzpunkten oberhalb 130°C werden bevorzugt.

Wesentliches Merkmal der neuen Formmassen ist ihr Gehalt an der Komponente B, d.h. an kautschukelastischen Pfropfcopolymeren, die eine Glasübergangstemperatur unterhalb von -20°C aufweisen. Unter Pfropfcopolymeren sollen Produkte verstanden werden, die durch Polymerisation von Monomeren in Gegenwart von Präpolymeren erhältlich sind, wobei ein wesentlicher Teil der Monomeren auf Präpolymerenmoleküle aufgepfropft ist. Die Herstellung der-

artiger Pfropfcopolymeren ist im Prinzip bekannt, vergleiche hierzu insbesondere R.J. Ceresa, Block and graft Copolymeres (Butterworth, London, 1962).

Für das vorliegende Verfahren geeignet sind alle üblichen Pfropfcopolymeren, sofern sie kautschukelastische Eigenschaften besitzen und sofern ihre Glasübergangstemperatur unterhalb von -20°C , insbesondere zwischen -150 und -20°C , vorzugsweise zwischen -80 und -30°C liegt. Zur Ermittlung der Glasübergangstemperatur vergl. B. Vollmert, Grundriß der Makromolekularen Chemie, Seiten 406 - 410, Springer Verlag, Heidelberg, 1962.

Für die Herstellung von kautschukelastischen Pfropfcopolymeren geht man beispielsweise von einem Präpolymeren 1) aus, das aus

- a. 10 bis 99 Gewichtsprozent eines Acrylesters eines C_1 - bis C_{15} -Alkohols,
- b. 1 bis 90 Gewichtsprozent eines zwei olefinische Doppelbindungen tragenden Monomeren und
- c. gegebenenfalls bis zu 25 Gewichtsprozent weiterer Monomere hergestellt ist.

Dieses Präpolymere¹⁾ wird dann mit den nachfolgend beschriebenen Komponenten 2), 3) und 4) gepfropft, d.h. man polymerisiert 2), 3) und 4) in Gegenwart des Präpolymeren 1). Vorteilhafte Pfropfcopolymere werden beispielsweise erhalten unter Verwendung von Präpolymeren 1) aus

- a) 10 bis 99 Gewichtsprozent, vorzugsweise 30 bis 98 Gewichtsprozent, insbesondere 50 bis 99 Gewichtsprozent eines Acrylesters eines Alkohols mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Acrylsäurebutylester, -octylester oder -äthylhexylester,
- b) 1 bis 90 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 bis 70 Gewichtsprozent, insbesondere 2 bis 50 Gewichtsprozent eines zwei olefinische Doppelbindungen tragenden Monomeren, wie 1,3-Dienen (Butadien, Isopren, 2,3-Dimethylbutadien) oder Dienen mit nicht konjugierten Doppelbindungen (z.B. Vinylcyclohexen, Cyclooctadien-1,5) oder Acrylestern, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie Vinylacrylat, Alkylacrylat oder Tricyclodecylacrylat, und

- c) gegebenenfalls bis zu 25 Gewichtsprozent anderer üblicher Monomerer, wie Vinyläther, Vinylester, Vinylhalogenide, vinylsubstituierte heterocyclische Verbindungen wie Vinylpyrrolidon (wobei sich die unter a bis c genannten Prozentzahlen zu 100 ergänzen).

Die Komponente b) ist wesentlich für die nachfolgende Pfropfung. Die durch b) in das Präpolymere eingebauten Doppelbindungen dienen - je nach der Reaktivität in unterschiedlichem Maße - als Pfropfungsstellen, an denen nachfolgend das Polymerenmolekül weiterwächst.

Auf derartige Präpolymere 1) pfropft man nun (pro 100 Teile Präpolymeres)

- 2) 10 bis 85 Gewichtsteile, insbesondere 20 bis 70 Gewichtsteile Styrol oder Methacrylsäureester, sowie
- 3) gegebenenfalls bis zu 35 Gewichtsteile, zweckmäßig 10 bis 50 % des Styrols, an Acrylnitril oder Methacrylnitril, sowie
- 4) gegebenenfalls bis zu 20 Gewichtsteile weiterer Monomerer, wie Acrylester, Vinylester, Vinyläther oder Vinylhalogenide, vinylsubstituierte heterocyclische Verbindungen wie Vinylpyrrolidon.

Es ist vorteilhaft, wenn die Pfropfcopolymeren einen beträchtlichen Gehalt an polaren Gruppen aufweisen, d.h. zweckmäßig wählt man Produkte aus, die zu mehr als 10 Gewichtsprozent aus (Meth)Acrylsäureestern und (Meth)Acrylnitril aufgebaut sind. Sofern der Gehalt an (Meth)Acrylestern mehr als 70 Gewichtsprozent beträgt, verzichtet man zweckmäßig auf (Meth)Acrylnitril als Baustein.

Die Herstellung der Präpolymeren und die der Pfropfcopolymeren erfolgt in üblicher Weise, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation mit üblichen radikalischen Initiatoren, Emulgatoren und Reglern in wässriger Emulsion bzw. Dispersion. Die Herstellung geeigneter Pfropfcopolymerer ist beispielsweise in den deutschen Patentschriften 1 260 135 und 1 238 207 beschrieben.

Die neuen Formmassen enthalten die Komponenten A und B im Gewichtsverhältnis von 97 : 3 bis 50 : 50, vorteilhaft zwischen 95 : 5 und 70 : 30, insbesondere zwischen 95 : 5 und 80 : 20.

Die Herstellung erfolgt durch Vermischen der beiden Komponenten. Es ist vorteilhaft, möglichst innig zu vermischen, wenngleich die Komponenten A und B in der Regel nicht unbeschränkt ineinander löslich sind, so daß die Formmasse keine homogene Mischung darstellt, so soll sie doch makroskopisch als homogen erscheinen.

Beispielsweise kann man die Polymerisate A und B als Pulver in einem Mischwalzwerk oder in einem Extruder, z.B. Doppelschneckenextruder, abmischen. Das Abmischen kann gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Weiterverarbeitung zu Formkörpern erfolgen. Das Vermischen der Komponenten wird zweckmäßig oberhalb des Schmelzpunktes bzw. Erweichungspunktes des Oxymethylenpolymeren, beispielsweise bei 170 bis 240°C vorgenommen.

Die Formmassen enthalten zweckmäßig übliche Antioxydantien, Wärmestabilisatoren, gegebenenfalls Lichtstabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie sie üblicherweise für Oxymethylenpolymere oder für die Ppropfcopolymeren verwendet werden.

Herstellung zweier Ppropfcopolymerisate

Ppropfcopolymerisat I:

170 g Acrylsäurebutylester und 170 g Butadien werden in 1 500 g Wasser unter Zusatz von 12 g des Natriumsalzes einer Paraffinsulfonsäure (C₁₂ bis C₁₈), 3 g Kaliumpersulfat, 3 g Natriumbicarbonat und 1,5 g Natriumpyrophosphat unter Rühren auf 65°C erwärmt. Nach dem Beginn der Polymerisation gibt man eine Mischung aus 430 g Acrylsäurebutylester und 230 g Butadien innerhalb von 5 Stunden zu. Nachdem alle Monomeren zugegeben sind, wird das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden auf 65°C gehalten. Man erhält eine etwa 40-prozentige wäßrige Polymerisatdispersion.

250 g der Dispersion des Polymerisats (A) werden mit 250 g einer Mischung aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 75 : 25 und 375 g Wasser gemischt und unter Rühren bei 70°C polymerisiert. Als Polymerisationsinitiator werden 0,5 g Kaliumpersulfat und 1,75 g Lauroylperoxid, die im Gemisch aus Styrol und Acrylnitril gelöst sind, verwendet. Man erhält eine wäßrige etwa 40-prozentige Polymerisatdispersion. Die wäßrige Dispersion wird - wie auch bei dem nachfolgend beschriebenen Pfropfcopolymerisat - dadurch zur Trockene gebracht, daß man je 2 Teile der Dispersion bei 50°C in je 3 Teile Methanol einrührt und nach etwa einer Stunde durch Abdekantieren und mehrfaches Waschen und Filtrieren aus Methanol reinigt und schließlich trocknet.

Pfropfcopolymerisat II:

100 g Butylacrylat, 20 g Tricyclodecenylacrylat, 10 g des Natriumsalzes einer Paraffinsulfonsäure (C₁₂ bis C₁₈), 3 g Kaliumpersulfat und 1 480 g destilliertes Wasser werden unter Rühren auf 60°C erwärmt. Nach dem Beginn der Polymerisation läßt man 900 g Butylacrylat im Verlauf von etwa einer Stunde zulaufen. Man polymerisiert 2 Stunden nach und erhält eine etwa 40-prozentige Polymerisatdispersion (a).

465 g Styrol und 200 Teile Acrylnitril werden in Gegenwart von 2 500 g der Dispersion (a), 2 g Kaliumpersulfat, 1,33 g Lauroylperoxid und 1 005 g destilliertem Wasser unter Rühren bei 60°C polymerisiert. Man erhält eine etwa 40-prozentige Dispersion und verfährt wie vorstehend beschrieben.

Beispiel 1

Je 8 500 g eines Polyoxymethylencopolymeren aus 97 % Trioxan und 3 % Dioxolan, das 0,55 % eines Kondensats aus Isophthalsäurediamid, Äthylenharnstoff und Formaldehyd und 0,45 % 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol) enthält, werden mit je 1 500 g eines Pfropfkautschuks (I) auf einer üblichen Mischvorrichtung gemischt und auf einer Zweiwellenschnecke der Firma Werner & Pfleiderer, vom Typ ZSK, in der Schmelze verknetet und zu einem für die Spritzgußverarbeitung geeignetem Granulat konfektioniert.

109826/1745

- 7 -

ORIGINAL UNREPERTED

Bei der Prüfung auf Schlagfestigkeit zeigt die beschriebene Formmasse einen Schlagwert von 50 cm kp, das Ausgangsmaterial ohne Ppropfkautschuk einen Schlagwert von $\sim 1,5$ cm.kp.

Beispiele 2 und 3

In gleicher Weise hergestellte Formmassen mit 10 und 20 Gewichtsprozent Ppropfkautschuk (I) haben Schlagwerte von 30 bzw. 70 cm kp.

Beispiel 4

Je 9 000 g eines Polyoxymethylencopolymeren aus 97 % Trioxan und 3 % Butandiolformal, das noch ca. 3 % Trioxan und 3 bis 4 % abbaubare Anteile enthält, je 1 000 g Ppropfkautschuk (I), je 50 g eines Kondensats aus Isophthalsäurediamid, Äthylenharnstoff und Formaldehyd, je 40 g 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol), je 1,5 g Soda und 2 g NaF werden innig in Pulverform gemischt und auf einer Entgasungsschnecke vom Typ Welding in einem Durchgang zu einem stabilen Granulat konfektioniert.

Der an geformten Rundscheiben gemessene Schlagwert beträgt 40 cm kp.

Das in gleicher Weise, aber ohne Kautschukzusatz aufgearbeitete Polyoxymethylencopolymere hat einen Schlagwert von weniger als 2,0 cm kp.

Beispiel 5

Eine wie in Beispiel 1 beschriebene hergestellte Formmasse, jedoch mit 20 % Ppropfcopolymerisat II hat einen Schlagwert von 30,0 cm.kp.

Vergleichsversuch zu Beispiel 1

An einer nach Beispiel 1 unter Verwendung von 10 % eines handelsüblichen Polyurethanelastomeren (Texin E 204, Mobay Chemical Co.) anstelle des Ppropfcopolymeren I hergestellten Formmasse wurde

109826/1745

BAD ORIGINAL

ein Schlagwert von 45,0 cm·kp ermittelt. Die Formmasse neigt unter dem Einfluß von Licht oder Wärme stark zu Verfärbungen.

Einfluß der Verarbeitung auf die Eigenschaften der Formmasse

Eine nach Beispiel 1 zusammengesetzte Formmasse wird zu einem Teil über eine Zweiwellenschnecke Typ Welding, zum anderen Teil über eine Einwellenschnecke zu Granulat konfektioniert.

Die Schlagwerte an gespritzten Rundscheiben betragen

bei der Einmischung über Zweiwellenschnecke	50 cm kp
bei der Einmischung über Einwellenschnecke	20 cm kp
beim Ausgangsmaterial ohne Kautschuk	1,5 cm kp

Beispiel 6

1 700 g eines Copolymeren aus 97 % Trioxan und 3 % 1,3-Dioxacycloheptan, das hydrolytisch durch Auflösen in einer aus etwa gleichen Teilen bestehenden Wasser/Methanolmischung in Gegenwart von Natriumfluorid unter Druck bei 150°C von instabilen Anteilen befreit worden war, wurden mit 300 g des Pfcopolymeren I, sowie mit 10 g eines Kondensates aus Isophthalsäurediamid, Äthylenharnstoff und Formaldehyd und 8 g 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-tert.-butylphenol) trocken gut vermischt. Die Mischung wurde in einer auf 210°C beheizten kleinen Doppelschnecke unter Entgasung zu Granulat verarbeitet. Bei der Stabilitätsmessung hatte das Granulat bei zweistündigem Erhitzen auf 222°C unter N₂ einen Gewichtsverlust von 0,3 %. Die Messung der Schlagzähigkeit ergab einen Wert von 47,5 cm·kp.

Beispiel 7

Ein stabiles Polyoxymethylencopolymeres aus 97 % Trioxan und 3 % Butandiolformal, das einen Wärmestabilisator und ein Antioxidans enthält, wie unter Beispiel 1 beschrieben, wird jeweils mit 7,5 % und 15 % des handelsüblichen Kautschuks Paracril B und Paracril AJ, sowie mit 7,5 % und 15 % des trockenen Pfcopolymeren I auf einer Zweiwellenschnecke konfektioniert.

Aus diesen in Granulatform vorliegenden Mischungen werden auf einer Spritzgußmaschine jeweils Rundscheiben von 60 mm Durchmesser und 1 und 2 mm Stärke hergestellt (Kunststofftemperatur 200°C, Formtemperatur 110°C).

Eine vergleichende Schlagprüfung nach Beispiel 1 ergibt für die einzelnen Materialien vergleichbar hohe Schlagwerte.

Zur Prüfung der Gebrauchseigenschaften unter erhöhten Temperaturen werden Rundscheiben von 1 mm Stärke in einem Umluft-Wärmeschrank einer Wärmealterung bei 130°C untergezogen.

Dazu werden je 10 Rundscheiben einzeln mit Metallklammern im Wärmeschrank frei aufgehängt und in Zeitabständen der Gewichtsverlust (GV) und die Verfärbung (YJ) der Rundscheiben bestimmt. Nach 7 Tagen (168 h) Behandlungsdauer wird durch Biegen der Rundscheiben die Versprödung ermittelt. Die Verfärbung wird als Yellowness-Index nach ASTM D 1925/63 T angegeben.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt.

V e r g l e i c h

Lagerungsdauer [Stunden]	mit 7,5% des erfindungs- gemäßen Copolymerisats I		ohne Zusatz		mit 7,5% Paracril B		mit 7,5% Paracril AJ	
	GV%	YJ	GV%	YJ	GV%	YJ	GV%	YJ
0	0	11,3	0	6,2	0	26,2	0	25,9
4	0,26	14,0	0,30 (11,3)		0,33	30,4	0,34	33,9
9	0,28	15,5	0,30	8,3	0,39	34,0	0,35	39,4
24	0,40	18,9	0,41	11,9	0,56	44,3	0,51	52,5
33	0,49	24,0	0,45 (22,4)		0,74	49,7	0,62	60,0
48	0,51	27,0	0,47	13,7	0,84	56,6	0,87	63,4
72	0,56	29,8	0,53	19,6	1,12	67,5	1,42	72,3
96	0,60	36,1	0,56	20,8	1,29	70,2	2,17	82,1
168	0,71	47,9	0,56	31,6	1,79	91,8	3,22	83,9
	n.versprödet		n.versprödet		versprödet		versprödet	

109826/1745

Patentansprüche

- (1) Thermoplastische Formmasse hoher Schlagzähigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthält
- A. ein Oxymethylenpolymeres und
 - B. ein kautschukelastisches Pffropfcopolymeres, das eine Glasübergangstemperatur unterhalb von -20°C aufweist, im Gewichtsverhältnis 97 : 3 bis 50 : 50.
2. Thermoplastische Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthält als Komponente B ein Pffropfcopolymeres, das dadurch erhältlich ist, daß man in Gegenwart von
- 1) 100 Gewichtsteilen eines Präpolymeren aus
 - a. 10 bis 99 Gewichtsprozent eines Acrylesters eines C_1 - bis C_{15} -Alkohols,
 - b. 1 bis 90 Gewichtsprozent eines zwei olefinische Doppelbindungen tragenden Monomeren und
 - c. gegebenenfalls bis zu 25 Gewichtsprozent weiterer Monomerer
 - 2) 10 bis 65 Gewichtsteile Styrol und bzw. oder Methacrylsäuremethylester,
 - 3) gegebenenfalls bis 35 Gewichtsteile Acrylnitril oder Methacrylnitril und
 - 4) gegebenenfalls bis zu 20 Gewichtsteile weiterer Monomerer polymerisiert.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

Am

ORIGINAL INSPECTED

109826/1745